

PCT/JP 2004/003995

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

19. 3. 2004

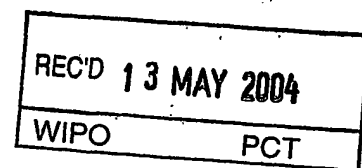
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 3 月 3 1 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 9 6 2 3 6
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 0 9 6 2 3 6]

出 願 人 株式会社ユアサコーポレーション
Applicant(s):

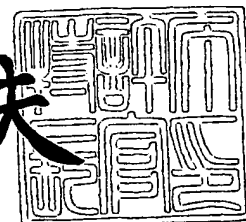


**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 4 月 2 3 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出 証 番 号 出 証 特 2 0 0 4 - 3 0 3 4 8 3 2

【書類名】 特許願

【整理番号】 Y0302

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01M 8/00

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府高槻市古曽部町 2 丁目 3 番 2 1 号 株式会社ユア
サコーポレーション内

【氏名】 奥山 良一

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府高槻市古曽部町 2 丁目 3 番 2 1 号 株式会社ユア
サコーポレーション内

【氏名】 藤田 幸雄

【特許出願人】

【識別番号】 000006688

【氏名又は名称】 株式会社ユアサコーポレーション

【代理人】

【識別番号】 100086830

【弁理士】

【氏名又は名称】 塩入 明

【選任した代理人】

【識別番号】 100096046

【弁理士】

【氏名又は名称】 塩入 みか

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012047

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0202053

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 直接メタノール形燃料電池とその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 プロトン導電性高分子固体電解質膜の両側に、少なくとも貴金属を担持した炭素からなる電極触媒と、パーフルオロスルホン酸を主体とするプロトン導電性高分子固体電解質とを含有する燃料極と空気極とを設けて、燃料極側に燃料としてのメタノールと水を供給し、空気極側に空気中の酸素を供給して発電するようにした直接メタノール形燃料電池であって、

少なくとも前記燃料極が熱処理されていることを特徴とする、直接メタノール形燃料電池。

【請求項 2】 前記燃料極が、前記熱処理として 150～250℃の温度下で前記固体電解質膜に加圧接合されていることを特徴とする、請求項 1 の直接メタノール形燃料電池。

【請求項 3】 前記燃料極が、前記熱処理として、前記プロトン導電性高分子固体電解質の含浸後に、120～250℃の温度下で乾燥されていることを特徴とする、請求項 1 または 2 の直接メタノール形燃料電池。

【請求項 4】 前記燃料極が、前記熱処理として、加熱下に放射線の照射を受けていることを特徴とする、請求項 1 の直接メタノール形燃料電池。

【請求項 5】 プロトン導電性高分子固体電解質膜の両側に、少なくとも貴金属を担持した炭素からなる電極触媒と、パーフルオロスルホン酸を主体とするプロトン導電性高分子固体電解質とを含有する燃料極と空気極とを設けて、燃料極側に燃料としてのメタノールと水を供給し、空気極側に空気中の酸素を供給して発電するようにした直接メタノール形燃料電池の製造方法であって、

少なくとも前記燃料極を熱処理する工程を含むことを特徴とする、直接メタノール形燃料電池の製造方法。

【請求項 6】 前記熱処理工程は、前記燃料極を前記固体電解質膜に、150～250℃の温度下で加圧接合することを特徴とする、請求項 5 の直接メタノール形燃料電池の製造方法。

【請求項 7】 前記熱処理工程は、前記燃料極を、前記プロトン導電性高分子固

体電解質の含浸後に、120～250℃の温度下で乾燥することを特徴とする、請求項5または6の直接メタノール形燃料電池の製造方法。

【請求項8】 前記熱処理工程は、前記燃料極を加熱下に放射線を照射すること
を特徴とする、請求項5の直接メタノール形燃料電池の製造方法。

【請求項9】 前記熱処理工程を、真空中もしくは不活性ガス中で行うことを特
徴とする、請求項5～8のいずれかの直接メタノール形燃料電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、燃料としてメタノールと水を、酸化ガスとして空気を供給して直接
発電を行うことができる、直接メタノール形燃料電池とその製造方法に関するも
のである。特に、直接メタノール形燃料電池の燃料極材料の、燃料中への溶出を
防止することに関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、環境問題や資源問題への対策が重要になっており、その対策のひとつと
して直接形燃料電池の開発が活発に行われている。特にメタノールを燃料に用い
て、改質、ガス化を行うことなく直接発電に利用することができる直接メタノ
ール形燃料電池は、構造がシンプルで小型化、軽量化が容易である。

【0003】

直接メタノール形燃料電池では燃料極側にメタノール水溶液を供給すると、電
池反応によって炭酸ガスが発生し、燃料排気側では廃燃料と炭酸ガスが排出され
る。一方、空気極側では酸化剤として空気を供給すると、電池反応により水が発
生し、空気出口から排出される。

【0004】

このような直接メタノール形燃料電池では、ナフィオン（デュポン社の登録商
標）に代表されるパーフルオロスルホン酸を主体とするプロトン導電性高分子固
体電解質膜が用いられてきた。また燃料極には、アセチレンブラック等の高比表

面積の炭素粉末上に、nmオーダーの白金とルテニウムとを担持させた燃料極触媒を用い、撥水性を付与するためにPTFE（ポリ・テトラ・フルオロ・エチレン）を混合し、さらに燃料極にプロトン導電性を付与し、かつ燃料極触媒の結着剤として作用させるために、パーフルオロスルホン酸系のプロトン導電性高分子固体電解質を混合している。空気極も燃料極と基本的に同じ構成であり、空気極ではCO被毒が生じにくいため、空気極触媒を高比表面積の炭素粉末上に白金を担持するようにしている。

【0005】

燃料極や空気極の外側には、PTFEにより撥水性を付与したカーボンペーパーやカーボンクロスが、集電体兼用のガス拡散層として配置されている。燃料極や空気極をガス拡散層上に形成して、ナフィオンなどのプロトン導電性固体電解質膜と接合したものを5層MEAと呼び、プロトン導電性固体電解質膜の両面に燃料極と空気極のみを形成し、ガス拡散層は別途に設けるようにしたものを3層MEAと呼んでいる。

【0006】

燃料極や空気極には、プロトン導電性高分子固体電解質の溶液が例えばイソプロパノール溶媒として加えられ、燃料極や空気極の成膜後に70℃程度で乾燥することが行われている。また燃料極や空気極のプロトン導電性固体電解質膜への接合は、ホットプレスやホットロールで行われ、130～140℃程度の温度で、かつ20～100kg/cm²程度の圧力で処理されている。

【0007】

上述のような直接メタノール形燃料電池の実用化をはかるためには、数千から数万時間といった燃料電池の要求寿命に対して、電池が劣化せず、安定に運転できることが必要である。このような、電池の特性劣化を防止し、電池寿命の向上を図るためには電池の劣化モードを明らかにし、それぞれの劣化モードに対して、有効な対策を実施していくことが不可欠である。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

これまで考えられてきた劣化モードに対し、発明者は、直接メタノール形燃料

電池の固体電解質膜の材料に用いられているパーフルオロスルホン酸や、燃料極中の燃料極触媒、P T F E微粒子とともに添加されている微粒子状のパーフルオロスルホン酸が、燃料であるメタノール水溶液中に溶出することによって生じる劣化モードを見出した。この劣化モードが発生すると、燃料極中で一種の結着剤として機能している微粒子状のパーフルオロスルホン酸が失われるため、燃料極触媒やP T F E微粒子が燃料のメタノール水溶液中に溶け出し、急激に燃料が黒変するとともに、電池特性が著しく低下する。燃料の黒変は、黒色の燃料極触媒が燃料中に混入するために生じると考えられる。この劣化モードは、急激に電池特性が低下する上に、不可逆的であり、一度発生すると回復の手段はないものと考えられる。

【0009】

発明者は、直接メタノール形燃料電池の各種条件下での運転試験と、燃料であるメタノール水溶液に関する電池構成部材の安定性を検討した結果、上記の劣化モードを見出した。さらに、この劣化モードに対して、燃料極を熱処理することにより、メタノール-水混合燃料へのプロトン導電性高分子固体電解質の溶出を防止ないし抑制することにより、燃料極の溶出を防止できることを見出した。

【0010】

【課題を解決するための手段】

この発明は、プロトン導電性高分子固体電解質膜の両側に、少なくとも貴金属を担持した炭素からなる電極触媒と、パーフルオロスルホン酸を主体とするプロトン導電性高分子固体電解質とを含有する燃料極と空気極とを設けて、燃料極側に燃料としてのメタノールと水を供給し、空気極側に空気中の酸素を供給して発電するようにした直接メタノール形燃料電池であって、少なくとも前記燃料極が熱処理されていることを特徴とする。

【0011】

またこの発明は、プロトン導電性高分子固体電解質膜の両側に、少なくとも貴金属を担持した炭素からなる電極触媒と、パーフルオロスルホン酸を主体とするプロトン導電性高分子固体電解質とを含有する燃料極と空気極とを設けて、燃料極側に燃料としてのメタノールと水を供給し、空気極側に空気中の酸素を供給し

て発電するようにした直接メタノール形燃料電池の製造方法であって、少なくとも前記燃料極を熱処理する工程を含むことを特徴とする。

【0012】

この熱処理により、燃料極中の微粒子状のパーフルオロスルホン酸の、燃料としてのメタノール水溶液への溶出を抑制し、これによって燃料極触媒が燃料中へ溶出することを防止する。熱処理により燃料中への溶出を抑制できる原因として、微粒子状のパーフルオロスルホン酸を分散した溶液中に添加されている分散剤を除去できることが考えられる。このような溶液中には、微粒子状のパーフルオロスルホン酸の樹脂の分散状態を保つために、分散剤として界面活性剤が少量添加されている。界面活性剤が燃料極中に残存すると、燃料と接触した際にパーフルオロスルホン酸の樹脂の溶解を進めることになる。そして熱処理はこのような界面活性剤を揮散させ、燃料極の耐久性を向上させるものと考えられる。熱処理の雰囲気は、白金等の触媒とパーフルオロスルホン酸樹脂やPTFEの存在下なので、発火や燃焼を避けるため、窒素やCO₂などの不活性ガス中や真空中が好ましい。なおパーフルオロスルホン酸は電極中に微粒子状で存在するものとしたが、連続膜状で存在しても良い。

【0013】

熱処理は、例えば、前記燃料極を前記固体電解質膜に加圧接合する際に行い、温度は150～250℃、好ましくは170～250℃とする。加圧接合の形態は、ホットプレスでもホットロールなどでも良い。この場合、空気極も同じ温度で熱処理されるので、空気極でも空気極触媒のメタノールへの溶出を防止することになる。これは、空気極側へ燃料がクロスオーバーした場合などへの対策として有効である。

【0014】

熱処理は例えば、燃料極を成膜した後、高分子固体電解質膜に接合する前に行い、例えば120～250℃、好ましくは150～250℃で行う。この熱処理により、燃料極中に残存する溶媒等を揮散させるので、この熱処理を乾燥と呼ぶ。また乾燥により、界面活性剤を揮散させる。乾燥による熱処理は、燃料極の表面が露出した状態で行えるので、接合時の熱処理よりも効率的で、両者を併用す

るとさらに効率的である。

【0015】

好ましくは、前記燃料極を、前記熱処理として、加熱下に放射線を照射する。この熱処理の温度は例えば120～250℃、好ましくは150～250℃とし、放射線は紫外線、電子線、X線などとする。加熱下での放射線照射により、パーフルオロスルホン酸高分子の架橋を進めることができ、燃料中への溶出を防止できる。

【0016】

【発明の実施の形態】

以下、実施例をもとに本発明について説明する。まず、プロトン導電性高分子固体電解質膜には、パーフルオロスルホン酸系電解質として一般的なデュボン社のナフィオン膜（商品名ナフィオン117）を用いた。空気極は、ガス拡散層として、PTFE溶液を含浸させて撥水処理を行ったカーボンペーパー（PTFE含有量5%）を用いた。空気極触媒には、白金微粒子をアセチレンブラックからなる炭素粉末上に担持させたものを用い、触媒中の白金含有量は例えば40重量%で、10～70%が好ましい。なおこの明細書で、濃度の単位としての%は重量%である。パーフルオロスルホン酸樹脂の溶液には、アードリッチ社のナフィオン溶液（イソプロパノール溶媒）を用い、これにはナフィオンを分散させるために少量の界面活性剤が含まれている。そして空気極触媒とPTFE微粒子とナフィオン溶液とを混合してペースト状にし、ガス拡散層上に塗布して乾燥した。

【0017】

燃料極材料も空気極とほぼ同様で、相違点は白金の代わりに白金-ルテニウムの微粒子を用いる点で、触媒中の白金とルテニウムの合計含有量は例えば40%、好ましくは10～70%とし、白金：ルテニウムの重量比は5：1～1：2程度が好ましく、ここでは2：1とした。乾燥は後述のように例えば窒素中で行ったが、他の不活性ガス中でも、あるいは真空中（例えば10kPa以下、好ましくは1kPa以下）で行っても良い。

【0018】

燃料極や空気極での、パーフルオロスルホン酸樹脂、PTFE、触媒の組成は

公知技術に従い自由に定めればよいが、燃料極中のパーフルオロスルホン酸樹脂の含有量を、空気極に比べて増したMEAを調製した。試験に用いたMEAの組成は、

燃料極: パーフルオロスルホン酸樹脂30%、PTFE15%、触媒55%、

空気極: パーフルオロスルホン酸樹脂20%、PTFE15%、触媒65%、

である。そして、燃料極の乾燥温度や、ホットプレス温度を後述のように変化させて、本発明の有効性を検討した。またホットプレスも例えば窒素中で行ったが、他の不活性ガス中や、真空中（例えば10kPa以下、好ましくは1kPa以下）で行っても良い。

【0019】

さらに、このようにして作製したMEAをガスリークの防止のためにフェノール樹脂を含浸させたグラファイト製の空気極セパレータ板（溝深さ: 3mm、溝幅: 3mm）、燃料極セパレータ板（溝深さ1mm、溝幅: 3mm）によって挟み込み、単電池を構成した。

【0020】

次に、本発明の効果を確認するため、上記の劣化モードによる特性劣化を検証した。80℃、1Mメタノール水溶液を燃料として燃料流速: 4ml/分、空気流速: 1リッター/分の標準条件で初期特性を評価した単電池を、80℃、3.0Mのメタノール濃度で200mA/cm²で8時間連続運転した。連続運転後、初期特性を測定したのと同じ標準条件で再度試験し、連続試験の前後での電流密度200mA/cm²における出力密度を算出し、その変化から特性の劣化を評価した。さらに、燃料極触媒の脱落については試験後の燃料廃液の色を目視で確認することによって行った。また、黒変した燃料廃液を分析し、白金およびルテニウムの存在の有無を原子吸光法によって確認した。

【0021】

試験結果を表1, 2に示す。それぞれ、各電極の乾燥時間は30分、ホットプレスの時間は3分間とした。まず、通常のホットプレス温度（140℃）や通常の電極の乾燥温度（70℃あるいは100℃）で作製したMEAでは、乾燥温度を70℃としてもあるいは100℃としても、3.0Mの80℃の連続運転では

燃料が黒変し、Pt, Ruが燃料中に確認された。また表1に示すように、電極の乾燥温度は変化させず、ホットプレス温度を変化させ、本発明の有効性を検証した。その結果、ホットプレス温度150℃では、燃料が黒変し、特性の低下も認められたが、従来条件より僅かな特性低下で抑えることができた。170℃、250℃では燃料の黒変は認められず、特性の低下もほとんど認められなかった。また260℃の場合には燃料の黒変は認められないものの、初期特性が著しく低下した。

【0022】

【表1】

表1 ホットプレス温度の効果

熱処理温度 (℃)	燃料極乾燥温度	70	100	100	100	100	100
	空気極乾燥温度	70	100	100	100	100	100
	ホットプレス温度	140	140	150	170	250	260
出力密度 (mW/cm ²)	連続運転前	72	75	73	74	75	55
	連続運転後	45	50	62	70	73	52
燃料廃液の黒変の有無		有	有	有	無	無	無
備考		Pt, Ru 検出	Pt, Ru 検出	Pt, Ru 検出			

【0023】

次に表2に示すように、ホットプレスの温度、空気極の乾燥温度は従来温度とし、燃料極乾燥温度を変化させ、本発明の有効性を検証した。その結果、燃料極乾燥温度150℃、170℃、250℃では燃料の黒変は認められず、特性の低下もほとんど認められなかった。また260℃の場合には燃料の黒変は認められないものの、初期特性が著しく低下した。

【0024】

【表2】

表2 乾燥温度の効果

熱処理温度	燃料極乾燥温度	150	170	250	260
	空気極乾燥温度	100	100	100	100

(℃)	ホットプレス温度	140	140	140	140
出力密度	連続運転前	72	74	71	58
(mW/cm ²)	連続運転後	72	70	73	50
燃料廃液の黒変の有無		無	無	無	無

【0025】

上記の結果から、本発明の製造方法では、直接メタノール形燃料電池における、電極からのナフィオンの溶出による特性低下を防止する効果があることが分かる。試験に用いた3.0Mのメタノール-水溶液は、通常のメタノール-水混合燃料が1M程度であることからすると、3倍程度高濃度の燃料である。なお長期的に見ると、クロスオーバーしたメタノールによる空気極のナフィオン溶出も懸念されるため、燃料極ともども、120～250℃、好ましくは150～250℃で乾燥を行うことが望ましい。

【0026】

次に空気極、燃料極とも100℃で乾燥し、140℃でホットプレスするとの条件で、乾燥後でホットプレス前に燃料極に真空中で紫外線照射を施した。紫外線照射時は燃料極を200℃に加熱して行い、これによって3.0M、80℃の8時間連続運転では、燃料の黒変は生じなくなった。燃料極単独での紫外線照射は、MEA全体への紫外線照射に比べ、燃料極に集中的に照射できる点で効率的である。また紫外線照射に代えて、電子線照射やX線照射などでも良い。

【0027】

MEAの組成を、燃料極が、パーフルオロスルホン酸樹脂25%、PTFE15%、触媒60%、空気極が、パーフルオロスルホン酸樹脂20%、PTFE15%、触媒65%に変更し、他は同様にした試料を調製した。この試料に対して、3.0M、80℃の8時間連続運転テストを施したが、燃料極の乾燥温度が150～250℃、あるいはホットプレス温度が170～250℃であれば、燃料廃液の黒変は生じなかった。

【0028】

本発明では、熱処理によって、パーフルオロスルホン酸のガラス転移点 T_g 、分解温度、あるいはイオン交換容量等が変化するものと考えられる。このため本

発明の熱処理が施されたかどうかの検出は、上記の特性を測定することからも可能である。

【 0 0 2 9 】

【発明の効果】

以上のように、本発明は、直接メタノール形燃料電池の劣化防止に有効であり、本発明によって、長寿命の小型分散型電源の作製が可能となる。

【書類名】 要約書

【要約】

【構成】 直接メタノール形燃料電池での、燃料極材料の燃料への溶出を防止する。溶出は、2 M以上の高濃度燃料や80℃を越える運転温度で、燃料極中のパーフルオロスルホン酸ポリマーが燃料中に溶出することに起因して生じ、電極触媒が燃料中に溶出して、特性が劣化する。燃料極を150℃～250℃で熱処理し、燃料極中のパーフルオロスルホン酸ポリマーのメタノール-混合燃料への溶解性を低下させる。

【効果】 燃料極材料の溶出を防止し、直接メタノール形燃料電池の耐久性を向上できる。

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 0 9 6 2 3 6
受付番号	5 0 3 0 0 5 3 4 4 9 2
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0 0 9 4
作成日	平成 1 5 年 4 月 1 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成15年 3月31日

次頁無

特願 2 0 0 3 - 0 9 6 2 3 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 6 6 8 8]

1. 変更年月日

1 9 9 9 年 7 月 2 日

[変更理由]

住所変更

住 所

大阪府高槻市古曽部町二丁目3番21号

氏 名

株式会社ユアサコーポレーション